

D5

Preparation of Orientation Carbon Nanotube/ Silicon nanowire Complex Array

LI, Mengke, et.al.

SCIENCE IN CHINA (Series B) Vol 32, issue 3, 2002. 6

Abstract:

Carbon nanotube array with high orientation two ends was prepared in the microporous hollow of anode alumina template by CVD. Then CNTs/SiNWs complex array with core-shell structure was obtained due to the form of SiNWs by deposited in the hollow of CNTs. Growing characters and crystal structure of CNTs/SiNWs were studied by SEM, TEM, XRD. Its Field Emission (FE) character was studied by I-V relation and Fowler-Nordheim formula, and photoluminescence (PL) properties were studied by Photoluminescence Spectrum Analysis. It is proved that CNTs/SiNWs core-shell complex array structure prepared by using template, can be utilized to produce nano PN junction having metal/semiconductor (MS) properties. This complex array structure keep SiNWs enclosed in the inert shell of CNTs, which prevents SiNWs were oxidized further in the air. The prepared CNTs/SiNWs core-shell complex array structure characterized in it is high ordered in growing direction. It was easy to control the length and diameter of the prepared array. The phenomenon of nano structure curl and twist occurred in other methods for preparing nano materials occurred seldom in the process of fabricating CNTs/SiNWs complex array.

25

取向碳纳米管/硅纳米线复合阵列的制备*

李梦轲 陆 梅 王成伟 力虎林**

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

摘要 在阳极氧化铝模板(AAO)的取向微孔内, 利用化学气相沉积(CVD) 技术首先制备了两端开口高度取向的碳纳米管阵列, 再在碳纳米管中间的孔洞内沉积硅纳米线, 成功制备了碳纳米管/硅纳米线(CNTs/SiNWs)核鞘复合阵列结构. 用 SEM, TEM, XRD 等仪器分析了 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列和沉积在碳纳米管孔洞内的硅纳米线的生长特性和晶体结构, 利用 $I-V$ 关系和 Fowler-Nordheim 方程研究了其场发射(FE)特性, 用荧光光谱分析仪分析了复合阵列的荧光(PL)特性. 证明了模板法制备的 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构可用来制作具有金属/半导体(M/S)特性的纳米 PN 结, 该复合阵列结构也使 SiNWs 包覆在 CNTs 惰性鞘内, 可防止 SiNWs 在空气中的进一步氧化. 制备出的 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构生长方向高度有序, 直径和长度易于控制, 极少产生其他制备方法中出现的纳米结构弯曲和相互缠绕现象.

关键词 碳纳米管 硅纳米线 复合结构阵列 化学气相沉积 阳极氧化铝模板

随着纳米材料制备技术和手段的进步和发展, 一维碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和一维硅纳米线(silicon nanowires, SiNWs)的制备方法和特性研究越来越引起人们的重视^[1-3], 由于其特殊的物理化学性质和广阔的应用潜能, 各国科学家探索开发了多种材料制备技术^[4-7], 在研究特性稳定的一维 CNTs 和易在空气中氧化的 SiNWs 的各种特性过程中, 人们开始构思将 SiNWs 等材料沉积在碳纳米管中的孔洞或孔隙内, 或将 SiNWs 等材料用 CNTs 包覆起来形成核鞘复合结构或纳米电缆^[8-10], 充分利用化学特性稳定, Young 模量较大和刚度系数极好的 CNTs 的特点对硅、锗等一维纳米材料进行技术修饰, 这对制备性能可靠的一维量子器件和纳米半导体光电子器件有重要意义. 到目前, 各国先后发表了许多制备 CNTs 和硅、锗等纳米复合结构的文章^[8-11], 主要采用在激光蒸发或气-液-固(VLS)高温合成方法制备的硅、锗等纳米线上包覆 CNTs, 而采用 AAO 模板法将 SiNWs 等半导体材料沉积在取向碳纳米管的孔洞或孔隙内, 制备高度取向、结构均匀、大面积的碳纳米管/硅纳米线复合阵列的文章极少见到. 实现纳米线、管阵列有序高效制备的有效途径之一是在多孔模板上利用 CVD 技术合成生长各种纳米线、管, 利用模板微孔的取向性、孔隙离散和孔径、厚度易控制等特点可使一维纳米线、管的生长具有较好的可控性.

在模板法合成一维纳米材料的工艺中, 多孔阳极氧化铝模板是最具发展前途的模板. 通过电化学条件的控制, 可得到孔洞直径为 10~400 nm, 孔深几十纳米到几百微米, 孔洞垂直于

2001-11-13 收稿, 2002-02-21 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69890220, 69871013)

** 联系人, E-mail: lihl@lzu.edu.cn

膜面的均匀有序模板, 并有较好的物理稳定性和化学惰性。在此基础上, 结合电化学沉积、真空沉积、电镀合成、化学聚合等技术, 可设计、组装多种纳米结构单元和纳米结构阵列体系。本文介绍利用化学气相沉积(CVD)方法, 在多孔 AAO 模板的取向微孔内, 制备大面积、高度取向、几何参数可控的碳纳米管/硅纳米线核鞘复合阵列的工作及结果。

1 实验

在 0.3 mol/L 的 H_3PO_4 溶液中对高纯铝片(99.999%) 进行阳极氧化, 直流氧化电压为 65 和 120 V, 温度 $T = 10^\circ C$ 。模板脱膜、扩孔等工艺参数采用国外和本研究小组已发表过的文献数据^[12-16]。将预处理后的模板用二次水冲洗, 烘干备用。实验中采用的模板厚度约为 50 μm , 孔径约为 100 和 200 nm。图 1 显示了在 P-47-SPM-MDT 原子力显微镜(AFM)下, 扩孔后 AAO 模板表面形貌的 AFM 图。

采用化学气相沉积(CVD)技术, 分三步合成 CNTs/SiNWs 复合结构阵列。(i) 先将 AAO 模板浸入 0.5 mol/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的水溶液中 15 min, 在模板的有序微孔内壁中利用 Al_2O_3 的化学和物理吸附特性沉积一些纳米 $FeSO_4$ 颗粒或团簇, 这些纳米 $FeSO_4$ 颗粒或团簇经原子氢还原后, 会变为 Fe 纳米催化颗粒, 这对在模板的有序微孔中制备 CNTs 是非常有益和必要的。将浸入 0.5 mol/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液后的模板取出后用 N_2 气吹干, 放入管式石英沉积池(外缠电阻加热丝)的石英舟中, 用机械泵抽气, 在 $T = 750^\circ C$ 下, 通入 H_2 气(纯度 99.999%), 一方面将残余气体置换掉, 另一方面通过 CVD 热解产生的原子 H 将模板微孔内壁中沉积的纳米 $FeSO_4$ 颗粒或团簇还原为 Fe 纳米催化颗粒, 为 CNTs 在模孔中的生长创造条件。沉积池压力约为 200 Pa, 还原 1~2 h 后, 向沉积池通入 10 cm^3/min 流量的乙炔(C_2H_2 , 纯度 99.9%)和 10 cm^3/min 流量的 H_2 (纯度 99.999%) 气体, 沉积过程中的压力 P 约 200~350 Pa, 沉积时间为 2~4 h。CNTs 阵列沉积完成后关掉乙炔气体质量流量计的控制阀, 持续通 H_2 气 10 min, 将残余的乙炔气体置换掉。(ii) 取出沉积好的 CNTs 阵列, 在真空磁控溅射设备上, 用束流密度 12 mA/cm^2 , 能量 850 eV 的 Ar 离子以 45° 入射角进行离子刻蚀, 分别将沉积于 CNTs 阵列上下膜面的碳层刻蚀掉, 形成两端开口的 CNTs 阵列膜。(iii) 再将此 CNTs 阵列放入沉积池, 抽真空的同时, 向沉积池中通 H_2 气 10 min, 将残余的气体置换掉, 将温度缓慢加热到 850 $^\circ C$ 后打开流量计的控制阀, 通 10 cm^3/min 流量的硅烷(SiH_4 , 纯度 99.999%)和 10 cm^3/min 流量的 H_2 (纯度 99.999%) 气体, 在已沉积于模板中的 CNTs 的孔隙中沉积 SiNWs, 构筑 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构, 这一过程约需 1~3 h, 沉积完成后, 应关掉 SiH_4 气体并向沉积池中持续通 H_2 将残余 SiH_4 气体吹走, 逐渐将温度降至室温。

对 CNTs 阵列和 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构的生长特性和晶体结构, 进行了如下研究。(i) 将沉积了 CNTs 阵列和 CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构的模板制成断面, 放入 H_3PO_4 溶液

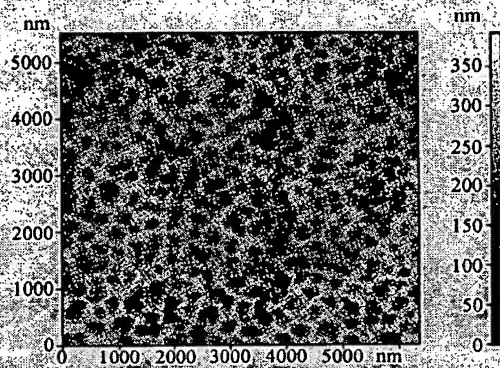


图1 AAO 模板表面形貌的 AFM 图
样品经 0.3 mol/L 热 H_3PO_4 溶液扩孔

BEST AVAILABLE COPY

形成图2(d)特征的单根 CNTs/SiNWs 核鞘复合纳米线。按我们的构想, 由于复合纳米线部分外层 CNTs 的剥离, 沿轴线方向看(从上到下), 这根 CNTs/SiNWs 核鞘复合纳米线是从硅纳米线过渡到 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构; 当电流从轴线方向流过时, 就会从半导体过渡到导体, 纳米 PN 结就做成了。我们对图2(d)中复合纳米线分别做了下部包覆层(黑色部分)和上部被包覆层(白色部分)的 SAED 分析, 结果表明, 黑色部分确是多壁 CNTs, 而白色部分是多晶硅纳米线。如果我们能将此种 PN 结特性的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构纳米线组装到 STM 针尖上, 就可测试纳米 PN 结的整流特性。

图2(d)内插图是 CNTs 内部孔隙中沉积的 SiNWs 的选区电子衍射图(SAED), 从中我们可得出, 在不使用任何纳米催化团簇和颗粒的情况下, 采用 CVD 方法在多壁 CNTs 的孔隙中沉积的是多晶 SiNWs。随沉积时间的增长, 当 CNTs 内部孔隙中逐渐长满多晶硅纳米线后, 模板表面上会沿着模板及 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列长出一个相对分离的硅膜层^[18]。

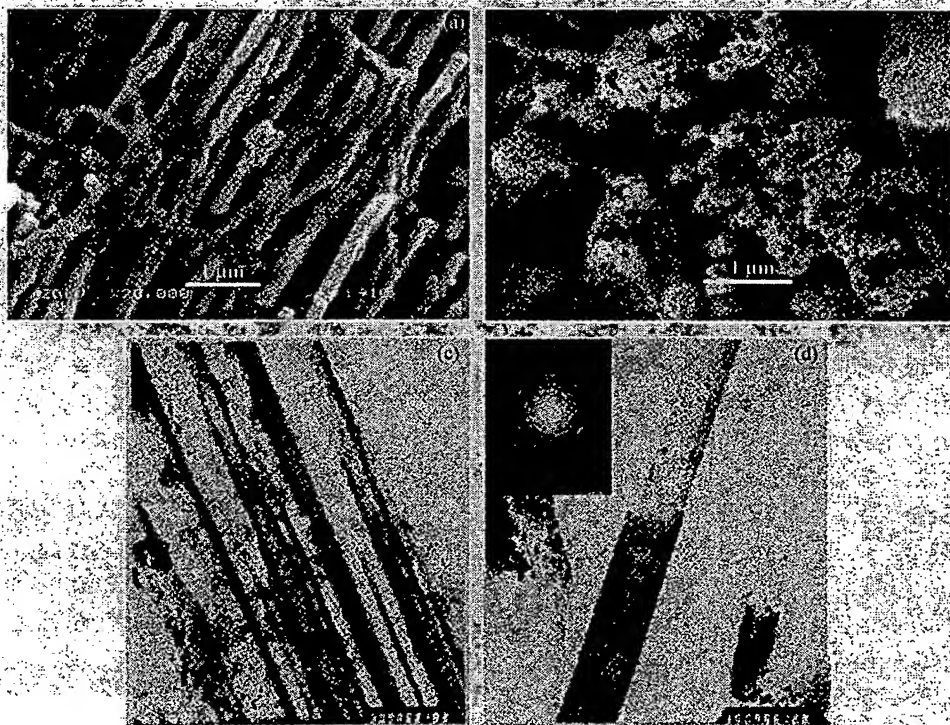


图2

(a) CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列断面结构的 SEM 照片; (b) 经离子刻蚀并溶去模板后 CNTs 阵列的 SEM 图象; (c) CNTs/SiNWs 核鞘复合结构纳米线的 TEM 照片(放大倍数 3×10^4); (d) 单根复合纳米线中 SiNWs(上部白色部分)和 CNTs 包覆 SiNWs(下部黑色部分)部分的 TEM 照片(放大倍数 3×10^4 , 内插图是被 CNTs 包覆的 SiNWs 的选区电子衍射图)。

图3是 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的 XRD 谱峰图, 可看出有较明显的多晶硅和多壁 CNTs 的谱峰叠加特征, 经 PCPDFWIN 化学物质分析软件比对证明, 该谱峰包含碳峰(底部)和

BEST AVAILABLE COPY

(浓度 6 mol/L, 温度 $T = 45^{\circ}\text{C}$) 中浸泡 5 h, 利用 H_3PO_4 溶液极易溶解多孔铝模板而不易溶解硅纳米线的选择溶解特性, 将断面处的 Al_2O_3 充分溶解后用二次水冲洗, 真空喷金后在 JEOL SEM 1000 扫描电子显微镜(SEM)下观察其断面和表面形貌; (ii) 将部分沉积后的模板研碎后放入 H_3PO_4 溶液(浓度 6 mol/L, 温度 $T = 45^{\circ}\text{C}$) 中浸泡 20 h, 让模板充分溶解, 经超声清洗和丝网过滤后, 用二次水将酸液置换掉, 将剩余液体摇匀滴在铜网上, 在 HATACHI-600 型透射电子显微镜(TEM)下观察单根和多根 CNTs 和 CNTs/SiNWs 核鞘复合体的结构及生长特征, 并观察 CNTs 和 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构晶体的选区电子衍射(SAED)图像和暗场像; (iii) 将 CNTs 和 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列, 放在 X 射线衍射仪(XRD)上进行扫描, 分析 CNTs 和 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的晶体特性; (iv) 研究了 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的场发射(FE)特性, 比较了 SiNWs 阵列和 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列光致发光(PL)谱峰的异同。

2 结果与讨论

CNTs/SiNWs 核鞘复合结构的制备可采用两种方法, 一种是先制备硅纳米线, 再在制备好的硅纳米线外包覆碳纳米管; 另一种方法是先制备好碳纳米管, 再在开口的碳纳米管中沉积硅纳米线^[9,11]。模板法制备 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构采用了后一种方法。由于碳纳米管具有典型的金属特性, 这种 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构在两种材料的交界面上将呈现典型的金属/半导体(M/S)特性, 为进行纳米 PN 结电子学特性测量提供了研究对象。图 2(a)是模板法沉积出的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列在 SEM 电子显微镜下获得的断面结构照片, 可看出模板中生长的复合纳米结构取向性极好, 彼此平行排列, 线径分布均匀一致。纳米线形态均匀稳定, 周期性不稳定生长而产生的各种形态和缺陷相对较少, 取向生长特征好于其他制备方法^[8,9,11,17]的结果。图 2(b)显示, 采用离子刻蚀的方法可保证预先制备的 CNTs 阵列中大部分多壁 CNTs 两端是开口的。我们的实验结果也发现, 在孔径为 200 nm 左右的 AAO 模板中沉积 CNTs 阵列时, 当沉积时间少于 2h 时, 模板中生长的大部分 CNTs 是开口的, 这与模板孔径较大和实验中气体流量 $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{H}_2$ 为 1 : 1 有直接关系, 模板孔径较大和适当大小的 H_2 流量使 CVD 沉积过程不易在模板表面形成连续的碳膜层, 保证碳纳米管在模板孔中顺利沉积。因模板的孔径和厚度等参数可人为控制, 当模板孔径较小时, 也可通过控制模板的厚度, 沉积时间或增大 H_2 的流量来改善 CNTs 阵列中单管的贯通性。总之我们可通过改变模板的孔径、厚度及面积, 控制沉积时间、温度和气体流量来改变纳米复合结构阵列的生长特性。重要的是, 只要部分已沉积的 CNTs 微孔中沉积了一定长度的硅纳米线, 就达到了制备金属/半导体特征的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构的实验目标, 为用扫描探针显微镜(STM)进行纳米 Schottky 二极管装置的电子学特性研究和测试提供了实验前提。

图 2(c)是一簇 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构纳米线的 TEM 照片。可以看出 CNTs 中部的孔隙确被 SiNWs 填充, 复合结构纳米线粗细均匀, 取向一致, 充分显示了模板法制备纳米材料取向性好、参数可控的特征, 其外观特征和结构比用金属纳米粒子作催化制备 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构的其他方法有明显的优越性^[8,9,11]。为了利用 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构制备具有金属/半导体性质的纳米 PN 结, 我们采用前述的方法将制备好的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列放入 H_3PO_4 溶液(浓度 6 mol/L, 温度 T 约 95°C 左右)中超声浸泡 2h, 在溶解模板的同时, 利用制备的多壁 CNTs 内部存在的局部结构缺陷将部分包覆 SiNWs 的多壁 CNTs 外层解离, 就会

3 个较强的多晶硅衍射峰, 进一步说明了此种方法在 CNTs 中沉积的是多晶硅纳米线. 图中已对与硅有关的衍射峰的衍射晶面做了标定, 其晶形和峰位与在 TEM 上对被包覆的硅纳米线进行的选区电子衍射(SAED)分析结果对应^[18].

为了从实验上证明我们制备的是 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列, 充分了解我们制备的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的电子学特性, 对制备的直径约为 200 μm 的 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列在不同阴阳极距离下多次测试了其场发射(FE)电流和外加电压(I - V)的关系, 通过多次场发射测试可间接证明 CVD 模板法制备 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的可行性. 阳极抛光铜探针的场发射面积约为 4 mm^2 , 真空压力约为 2×10^{-5} Pa. 图 4 显示了阴阳极距离

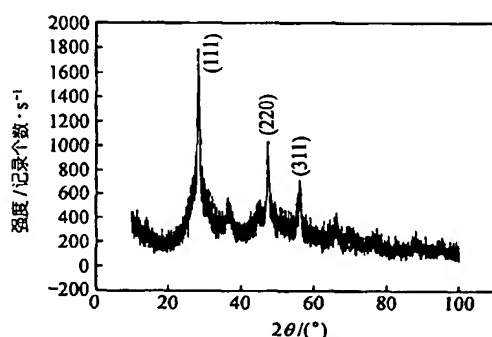


图 3 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的 XRD 谱峰图

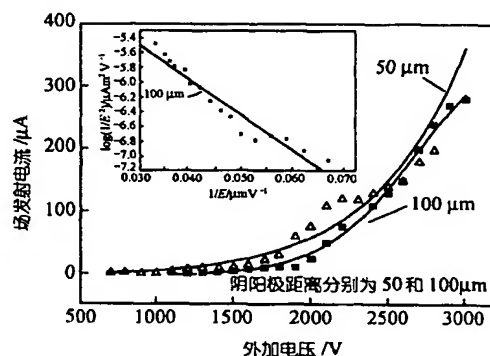


图 4 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列的场发射电流和施加电压的 I - V Gauss 拟合曲线
内插图为相应的 F-N 拟合直线, 阴阳极距离为 100 μm

分别是 50 和 100 μm 下的开启电压^[19]和相应 I - V Gauss 拟合曲线. 可以看到对同一样品, 随阴阳极距离的减小, 开启电压也随之减小. 阴阳极距离为 50 μm 时, 开启电压为 600 V, 随外加电场的增加, 场发射电流随之增加, 在外加电场为 2800 V 时, 场发射电流约为 380 μA , 场发射电流密度为 95 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$; 在 100 μm 下, 开启电压增加为 1250 V, 在外加电场为 2800 V 时, 场发射电流约为 285 μA , 场发射电流密度为 71 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. 可见不同的阴阳极距离对场发射电流密度影响较大, 但两者开启场强并未改变, 都为 10~11 $\text{V}/\mu\text{m}$, 远不如模板法制备的 CNTs 阵列的相关参数^[19]. 10 h 连续场发射实验也证明核鞘复合结构阵列场发射耐久性和稳定性也较好. 图 4(内插)还给出了阴阳极距离为 100 μm 时, 利用 F-N 理论对核鞘复合结构阵列场发射特性实验拟合的直线, 进一步说明了复合结构阵列场发射符合 F-N 隧穿模型理论. 经与 CNTs 和 SiNWs 阵列场发射特性比较^[19,20], 说明了 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列有不同于 CNTs 和 SiNWs 阵列的电子学特征. 由于复合结构阵列的碳纳米管管口被硅纳米线填充, 使得对场发射有重要贡献的碳纳米管端口的势垒增大, 功函 ϕ 变小, 场发射特性变差, 其场发射增强因子 β 介于 CNTs 和 SiNWs 阵列场发射特性之间. 说明我们制备的确是 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列. 我们在场发射实验中也得出了与隧穿理论预测结果一致的结论, 随纳米发射体直径的减小, 开启场强也会相应降低.

一维硅纳米线也是重要的半导体发光材料, 由于硅表面分布着许多悬挂键, SiNWs 阵列在空气中极易氧化, 氧化过程不但使 SiNWs 表面出现氧化层, 也会减小硅纳米线晶体的晶核尺

度,导致发光出现蓝移现象. SiNWs 经 CNTs 包缚后, CNTs 惰性层可起到防止 SiNWs 在空气中进一步氧化的作用,减小或消除 SiNWs 发光阵列器件的蓝移现象. 我们对 SiNWs 和 CNTs/SiNWs 核鞘复合结构阵列所做的光致发光(PL)实验也证明了这一点,详细的研究我们将在其他文章中详细说明.

CNTs/SiNWs 核鞘复合阵列结构可用来制作具有金属/半导体(M/S)特性的纳米 PN 结,提供了研究纳米器件电子学特性的理想对象,也可使 SiNWs 包缚在 CNTs 惰性鞘内,防止了 SiNWs 在空气中的进一步氧化. 制备出的复合阵列结构生长方向高度有序,直径和长度易于控制,极少产生其他制备方法中出现的纳米结构弯曲和相互缠绕现象,为一维纳米量子器件特性研究及大面积纳米光电传感器的制作提供了较好手段.

致谢 感谢甘肃省分析测试中心曹规循老师在 TEM 分析中对我们的大力支持和帮助.

参 考 文 献

- 1 Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide. *Phys Rev B*, 1998, 58: 16024 ~ 16026
- 2 Yan H F, Xing Y J, Hang Q L, et al. Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism. *Chem Phys Lett*, 2000, 323: 224 ~ 228
- 3 Zhou G W, Zhang Z, Yu D P. Growth morphology and micro-structural aspects of Si nanowires synthesized by laser ablation. *J Crystal Growth*, 1999, 197: 129 ~ 135
- 4 Liu J L, Shi Y, Wang F, et al. Fabrication of silicon quantum wires by anisotropic wet chemical etching and thermal-oxidation. *J Vac Sci Technol B*, 1995, 13: 2137 ~ 2140
- 5 Leobandung E, Guo L, Wang Y, et al. Single hole quantum-dot transistors in silicon. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(16): 2338 ~ 2340
- 6 Wang N, Zhang Y F, Tang Y H, et al. SiO₂-enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3902 ~ 3904
- 7 Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, 278: 208 ~ 211
- 8 Zhou X T, Zhang R Q, Peng H Y, et al. Highly efficient and stable photoluminescence from silicon nanowires coated with SiC. *Chem Phys Lett*, 2000, 332: 215 ~ 218
- 9 Zhang Y F, Tang Y H, Zhang Y, et al. Deposition of carbon nanotubes on Si nanowires by chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*, 2000, 330: 48 ~ 52
- 10 Wu Y Y, Yang P D. Germanium/carbon core-sheath nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(1): 43 ~ 45
- 11 Hu J T, Min O, Yang P D, et al. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. *Nature*, 1999, 399(6): 48 ~ 51
- 12 Jessensky O, Muller F, Goseld U, et al. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(10): 1173 ~ 1175
- 13 Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*, 1999, 299: 97 ~ 102
- 14 潘善林, 张浩力, 力虎林, 等. 模板法合成纳米线的研究. *高等化学学报*, 1999, 20(10): 1622 ~ 1624
- 15 王成伟, 李梦珂, 力虎林. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列的研究. *科学通报*, 2000, 45(5): 493 ~ 496
- 16 Furmeaux R C, Rigby W R, Davidson A P. The formation of controlled- porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature*, 1989, 337(12): 147 ~ 149
- 17 Tang Y H, Zhang Y F, Lee S T, et al. Morphology of Si nanowires synthesized by high-temperature. *J Appl Phys*, 1999, 85(11): 7981 ~ 7983
- 18 李梦珂, 王成伟, 力虎林. 用模板法制备取向 Si 纳米线阵列. *科学通报*, 2001, 46(14): 1172 ~ 1175
- 19 王成伟, 李梦珂, 力虎林. 模板法合成高度取向碳纳米管有序阵列膜的场电子发射特性. *中国科学, A 辑*, 2000, 30(11): 1019 ~ 1024
- 20 Frederick C K Au, Wang K W, Tang Y H, et al. Electron field emission from silicon nanowires. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(12): 1700 ~ 1702